

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-279322

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl.

C03B 20/00  
C03B 32/00  
G02B 1/02  
G03F 7/20  
// H01L 21/027

(21)Application number : 09-085424

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 03.04.1997

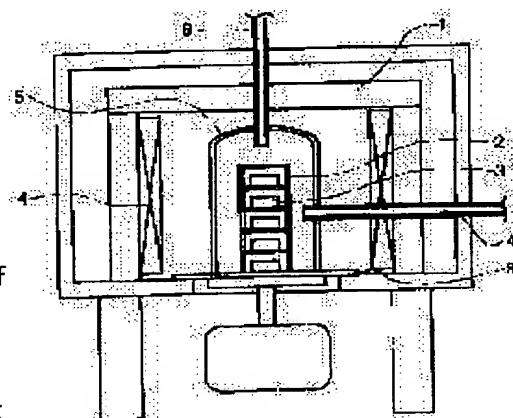
(72)Inventor : JINBO HIROKI  
FUJIWARA MASASHI

## (54) HEAT TREATMENT OF QUARTZ GLASS AND HEAT TREATING APPARATUS THEREFOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain quartz glass for photolithography having decreased distortions and improved homogeneity by heat treating a quartz glass treating member in a muffle made of quartz glass, thereby preventing the intrusion of impurities, such as alkaline metals into the quartz glass.

**SOLUTION:** The treating member 3 of the quartz glass of . 10 ppm in the total amt. of alkaline and alkaline earth metal impurities is heat treated in the muffle 5 where the alkaline and alkaline earth metal impurities does not substantially exist. The material of the muffle 5 is preferably high-purity SiO<sub>2</sub>. The treating member 3 is subjected to an acid treatment by using, for example, 10% HF water prior to the heat treatment. A gas piping section 6 capable of supplying gas into the muffle 5 is provided. After the treating member 3 is installed in the muffle 5, about 1% gaseous HF is passed through this gas piping section 6, by which the inside of the muffle 5 is subjected to the acid treatment. The quartz glass having the improved homogeneity, distortions, etc., and good transmittance of 193.4 nm is obtd. by this heat treatment method.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279322

(43)公開日 平成10年 (1998) 10月20日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 3 B 20/00		C 0 3 B 20/00
32/00		32/00
G 0 2 B 1/02		G 0 2 B 1/02
G 0 3 F 7/20	5 2 1	G 0 3 F 7/20 5 2 1
// H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 1 5 D
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)		

(21)出願番号 特願平9-85424  
 (22)出願日 平成9年 (1997) 4月3日

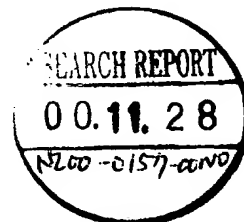
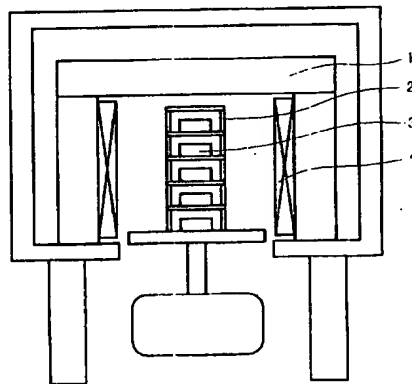
(71)出願人 000004112  
 株式会社ニコン  
 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号  
 (72)発明者 神保 宏樹  
 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式  
 会社ニコン内  
 (72)発明者 藤原 誠志  
 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式  
 会社ニコン内

(54)【発明の名称】 石英ガラスの熱処理方法および熱処理装置

## (57)【要約】

【課題】 石英ガラス合成後の熱処理工程時のNa混入防止対策については未解決であった。

【解決手段】 石英ガラス製のマッフル5を使用して、処理部材3とアルカリ、アルカリ土類金属の拡散源とを遮断し、且つ水素、酸素、窒素またはそれらの混合物である雰囲気ガスを供給する配管にも熱のかかる部位には石英ガラス管6, 7を使用した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にアルカリ及びアルカリ金属不純物の存在しないマッフル内で熱処理することを特徴としたアルカリ、アルカリ金属不純物の総量が10ppb以下の石英ガラスの熱処理方法。

【請求項2】 請求項1に記載の石英ガラスの熱処理方法において、前記マッフルの材質が高純度のSiO<sub>2</sub>であることを特徴とする石英ガラスの熱処理方法。

【請求項3】 請求項1に記載の石英ガラスの熱処理方法において、前記マッフル内を酸処理する事を特徴とする石英ガラスの熱処理方法。

【請求項4】 請求項1に記載の石英ガラスの熱処理方法において、前記石英ガラスを熱処理前に酸処理する事を特徴とする石英ガラスの熱処理方法。

【請求項5】 内部に石英ガラスを載置することが可能なマッフルと、前記マッフル内にガスを供給することが可能なガス配管部とを有することを特徴とする石英ガラスの熱処理装置。

【請求項6】 請求項5に記載の石英ガラスの熱処理装置において、前記マッフルの材質が高純度のSiO<sub>2</sub>であることを特徴とする石英ガラスの熱処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光リソグラフィー技術において400nm以下、好ましくは300nm以下の特定波長帯域で、レンズやミラー等の光学系に使用される光リソグラフィー用石英ガラス光学部材の熱処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年において、VLSIは、ますます高集積化、高機能化され、論理VLSIの分野ではチップ上により大きなシステムが盛り込まれるシステムオンチップ化が進行している。これに伴い、その基板となるシリコン等のウエハ上において、微細加工化及び高集積化が要求されている。シリコン等のウエハ上に集積回路の微細パターンを露光・転写する光リソグラフィー技術においては、ステッパと呼ばれる露光装置が用いられている。

【0003】 VLSIの中でDRAMを例に挙げれば、LSIからVLSIへと展開されて1M→4M→16M→64M→256M→1Gと容量が増大してゆくにつれ、加工線幅がそれぞれ1μm→0.8μm→0.5μm→0.35μm→0.25μm→0.18μmと微細加工可能な光リソグラフィー装置が要求される。このため、ステッパの投影レンズには、高い解像度と深い焦点深度が要求されている。この解像度と焦点深度は、露光に使う光の波長とレンズのN.A.（開口数）によって決まる。

【0004】 細かいパターンほど回折光の角度が大きくなり、レンズのN.A.が大きくなれば回折光を取り

込めなくなる。また、露光波長λが短いほど同じパターンでの回折光の度は小さくなり、従ってN.A.は小さくてよいことになる。解像度と焦点深度は、次式のように表される。

$$\text{解像度} = k_1 \cdot \lambda / N.A.$$

$$\text{焦点深度} = k_2 \cdot \lambda / N.A.^2$$

（但し、k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>は比例定数である。）

解像度を向上させるためには、N.A.を大きくするか、λを短くするかのどちらかであるが、上式からも明らかに、λを短くするほうが深度の点で有利である。このような観点から、光源の波長は、g線（436nm）からi線（365nm）へ、さらにKrF（248nm）やArF（193nm）エキシマレーザへと短波長化が進められている。

【0005】 また、ステッパに搭載される光学系は、多数のレンズ等の光学部材の組み合わせにより構成されており、たとえレンズ一枚当たりの透過損失が小さくとも、それが使用レンズ枚数分だけ積算されてしまい、照射面での光量の低下につながるため、光学部材に対して高透過率が要求されている。そのため、400nmよりも短い波長帯域では短波長化及び光学部材の組み合わせによる透過損失を考慮した特殊な製法の光学ガラスを用いる。さらに300nm以下では合成石英ガラスやCaF<sub>2</sub>（蛍石）等のフッ化物単結晶が用いられる。

【0006】 つまり、光リソグラフィー技術等に使用される光学部材の物性において、像のコントラストを低下させる原因の一つが透過損失である。透過損失は、光学部材における光吸収、光散乱が主な原因である。光吸収とは、光学部材に入射した光子エネルギーによる電子遷移に起因する現象である。光学部材に光吸収が起こると、そのエネルギーは主に熱エネルギーに変換され、光学部材が膨張したり、屈折率や面状態が変化し、結果として解像度が得られなくなる。

【0007】 石英ガラス、特にSiCl<sub>4</sub>を原料とし酸素水素炎加水分解法にて製造される合成石英ガラスは金属不純物は極めて少なく、遠紫外域透過率が良いという特徴がある。一方、光リソグラフィー用投影レンズ、照明系レンズ等の精密機器の光学系に使用される石英ガラスには、内部吸収が0.1（%/cm）以下であることが要求される。

【0008】 しかし、光リソグラフィー用の石英ガラスの仕様は、均質性、歪等の他の光学特性の仕様も極めて厳しいため、通常、長時間のアニールによる、均質化、除歪の為の熱処理工程が不可欠である。通常、石英ガラスのアニールは、1000℃以上の高温で、数～数十時間保持した後、数度～数十℃/時間でゆっくり徐冷し、徐歪する。

【0009】 従来、このような長時間のアニールは、一般的な耐火物を使用した熱処理装置にて、大気中で行われている。その際、例えばNa不純物などは、処理部材の

周囲に数10ppm以上存在するため、処理部材である石英ガラス中に拡散し表面より数mm～数十mmまで進入してしまう。このような石英ガラスを、特に、193nmの真空紫外域が光源のArFエキシマレーザの光学系に使用するには、Naの混入により透過率が低くなった部分を除去してレンズ素材を製作する必要があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、特願平8-205906において、特にNaが合成石英ガラスの193nm付近の透過率を低下させる著しい成分であることを指摘し、合成時のNa混入防止及び透過率低下の抑制法を提供してきた。しかし、合成後の熱処理工程時のNa混入防止対策については未解決であった。

【0011】従来技術では、Naなどの不純物の混入を防止しかつ均質性が良く、歪みの少ない石英ガラス部材を得る事が困難であった。本発明では、合成石英ガラス中へのNaなどの不純物の混入を抑制する手段を講じることによって、均質性、歪等を向上し、かつ193.4nm透過率の良好な石英ガラスの熱処理方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、石英ガラスの熱処理によるガラス中に拡散するNa等の不純物の挙動を長年に渡り、鋭意研究した。その結果、従来使用していた、耐火物の熱処理装置(図1)では、条件を工夫しても不純物の混入を防止することは困難との結論に至った。

【0013】そこで、本発明の熱処理装置(図2)は、石英ガラス製のマッフル5を使用して、処理部材3とアルカリ、アルカリ土類金属の拡散源とを遮断し、且つ水素、酸素、窒素またはそれらの混合物である雰囲気ガスを供給する配管にも熱のかかる部位には石英ガラス管6、7を使用した。それでもさらに高温で処理する際には、石英ガラス製マッフル5内部や処理部材3に残留する僅かな不純物が処理部材に拡散侵入するため、それぞれを表面洗浄を目的としたHF処理することを試みた。

【0014】また、処理部材を設置後炉内や配管をHFした後、熱処理することでさらに、不純物の混入を防止できることを見いだした。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の熱処理装置(図2)は、石英ガラス製マッフル5を使用し、炉内を表面処理し、Na等のアルカリ、アルカリの為のHFガスなどの酸性ガスを流すことができるようになっている。また、処理物を設置する台2、8も石英ガラスを使用する事で不純物の混入を抑制する工夫を行った。

【0016】

【実施例】

【比較例】図1は従来使用している熱処理装置である。この装置を使用して熱処理による石英ガラスの不純物の

変化を調べた。処理前に、使用した合成石英ガラスの一部を熱中性子放射化分析したところ、アルカリ、アルカリ土類金属は全て1ppb以下であった。処理部材3の寸法は、 $\phi 200 \times t 50$ である。熱処理は、1000℃10時間保持、1℃/Hrで200℃迄徐冷の後、室温に放冷した。熱処理後、熱中性子放射化分析にて不純物のプロファイル測定を行ったところ、表面～10mmの部分でNaが10ppb混入していた。特に、Naは拡散係数が大きいためかなり内部まで拡散したと考える。また、K、Ca、などを含めたアルカリ、アルカリ土類金属の総量は15ppbであった。屈折率均質性も表層部にて $1 \times 10^{-7}$ オーダーで上昇している。この変化による、性能上の影響はわずかだが望ましくはない。

【0017】不純物金属混入の原因は、主に熱処理装置炉材1、試料台2からの拡散による混入と推測される。表面約10mm迄の部分の193.4nm内部透過率は約99.35%/cmであった。また内部散乱損失は約0.15%/cmであるので、内部吸収は約0.6%/cmとなる。このような透過率が低い石英ガラスは、内部吸収に起因する、発熱によりレンズの収差変動を起こすため、ArFエキシマリソグラフィ用レンズ素材としては使用できない。

【0018】また、表層10mmの不純物が拡散した部分を削ることで、内部の品質の良い部分を使用することが可能だが、工業的にはコストの面で望ましくない。

【実施例1】図2は本発明による熱処理装置である。石英ガラスマッフル5、炉内石英ガラス製ガス配管部6、7、石英ガラス製試料台2、石英ガラス製の敷き板8を有する。処理部材3は、処理前に、10%HF水にて約1分間エッチング処理した。エッチングにより洗浄したのは表層数 $\mu m$ のみであるが、表面のいわゆる汚れによる汚染物の除去には十分である。この装置を使用して熱処理による石英ガラスの不純物の変化を調べた。処理前に、使用した合成石英ガラスの一部を熱中性子放射化分析したところ、アルカリ、アルカリ土類金属は全て1ppb以下であった。処理部材の寸法は、 $\phi 200 \times t 50$ である。熱処理は、1000℃10時間保持、1℃/Hrで200℃迄徐冷の後、室温に放冷した。熱処理後、熱中性子放射化分析にて不純物のプロファイル測定を行ったところ、表面～2mmの部分でNaが3ppb混入していた。これは、洗浄後各部品及び処理部材に大気中のNaが若干量付着したためと考える。Naは拡散係数が大きいため、拡散し易く、付着量が少なくとも若干内部に影響を及ぼす。

【0019】しかし、表面～3mm以上内部の部分の193.4nm反射損失込み透過率は約99.78%/cmであった。内部散乱は約0.15%/cmであるので、内部吸収は約0.07%/cmと見積もれる。屈折率均質性の変化は特に認められない。ArFエキシマリソグラフィ用レンズ素材としては、望ましくは、表層

5

約2mm除去すれば透過率の仕様を十分満たすので使用可能である。また、内部吸収が0.1%/cm以下であるのでそのままでも、使用可能である。

〔実施例2〕図2は本発明による熱処理装置である。装置に処理部材3を設置後、石英ガラスマッフル5、炉内石英ガラス製ガス配管部6、7、石英ガラス製試料台2に処理部材3を設置後、HFガス約1%を流し処理前に、エッチング処理した。エッチング後はパージのため約1時間窒素を供給した。

〔0020〕エッチングにより洗浄したのは表層数 $\mu\text{m}$ のみであるが、表面のいわゆる汚れによる汚染物の除去には十分である。この装置を使用して熱処理による石英ガラスの不純物の変化を調べた。処理前に、使用した合成石英ガラスの一部を熱中性子放射化分析したところ、

	熱処理	金属濃度ppb	Na濃度ppb	内部透過率(1/cm)	均質性
実施例1	マッフル	$\leq 1$	$\leq 1$	99.82	△
実施例2	マッフル+熱処理	6	3	99.78	○
比較例	従来法	15	10	99.35	○

※1)内部透過率の測定波長193.4nm  
※2)金属濃度とは、7ルリ7ルリ土類金属の総量

ろ、アルカリ、アルカリ土類金属は全て1ppb以下であった。処理部材の寸法は、 $\phi 200 \times t 50$ である。熱処理は、1000℃10時間保持、1℃/Hrで200℃迄徐冷の後、室温に放冷した。熱処理後、熱中性子放射化分析にて不純物のプロファイル測定を行ったところ、表面部分でもNaが1ppb以下であった。

〔0021〕均質性の変化は、特に認められていない。ArFエキシマリソグラフィー用レンズ素材には、表層部を除去する事なく、透過率の仕様を十分満たす99.82%/cmである。上記、比較例、実施例1、実施例2の結果を表1にまとめて示す。

〔0022〕

〔表1〕

〔0023〕

〔発明の効果〕本発明によれば、石英ガラスを十分熱処理しても、アルカリ、アルカリ金属不純物の拡散による混入を防止し、193.4nmにおける透過率を低下することなく、アニール処理する事が可能となる。

〔図面の簡単な説明〕

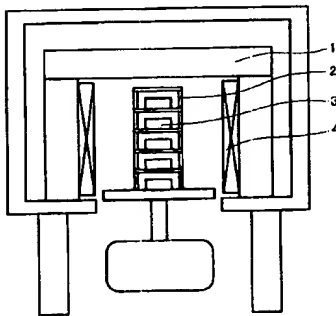
〔図1〕従来の熱処理装置の模式図である。

〔図2〕本発明の熱処理装置の模式図である。

〔符号の説明〕

- 1 熱処理装置炉材
- 2 試料台
- 3 処理部材
- 4 ヒーター
- 5 マッフル
- 6、7 ガス配管部

〔図1〕



〔図2〕

